Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Kondensationen von o-Methylchinaldin mit einigen Aldehyden.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 3. Januar 1905, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Martin Hoffmann.

Assistent am „Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre" der Königl. Universität Breslau.

AGAD. LAUBAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **C. Bloch,**

I. Assistent am „Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre" der Königl. Universität Breslau,

Herr Dr. phil. **O. Bialon,**

Abteilungsvorsteher an der Agrikulturchemischen Versuchsstation.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905.

Dem Andenken meiner Mutter,
meinem Vater
und meiner Braut.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1902/03 Sommersemester 1903 und Wintersemester 1903/04 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch den Privatdozenten

Herrn Prof. Dr. M. Scholtz

und

Herrn Dr. W. Herz

danke ich aufs beste für die Bereitwilligkeit, mit der sie meine Arbeiten gefördert haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0111

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Chef

Herrn Prof. Dr. K. von Rümker

für die überaus gütige Unterstützung zur Beendigung meiner Studien meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Prof. Dr. C. Hintze

verpflichtet. Sein Wohlwollen, seine Anregung und Förderung während meiner Studienzeit werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

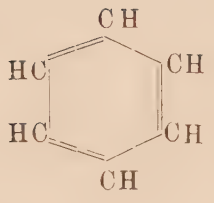
Auch spreche ich

Herrn Dr. G. Baumann

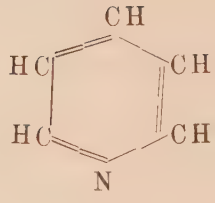
für das Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen herzlichsten Dank aus.

In dem grossen Gebiete der aromatischen oder cyklischen Verbindungen der organischen Chemie lassen sich mehrere grosse Gruppen zusammenfassen, von denen zwei der wichtigsten die des Benzols mit seinen Derivaten und die analoge des Naphtalins sind. In bezug auf seine theoretische und praktische Wichtigkeit schliesst sich eng an das Benzol, das Pyridin mit seinen Derivaten an; denn die Arbeit der letzten Jahrzehnte hat eine so grosse Anzahl von interessanten und wichtigen Beziehungen des Pyridins zu vielen anderen Teilen der organischen Chemie zutage gefördert, dass man das Pyridin und seine Abkömmlinge als ein grosses Kapitel der organischen Chemie hinstellen kann. Wie das Pyridin sich an die Chemie des Benzols anlehnt, denselben Zusammenhang finden wir beim Naphtalin und Chinolin. Freilich kann sich das Chinolin, was seine Bedeutung betrifft, mit dem Pyridin nicht auf gleiche Stufe stellen, doch haben gerade Arbeiten in den letzten Jahren so zahlreiche Analogieen zwischen Pyridin und Chinolin erwiesen, so zahlreiche Synthesen organischer Körper sind auf das Chinolin aufgebaut, dass man mit Recht auch das Chinolin und seine Derivate als eine besondere Gruppe der organischen Chemie betrachtet.

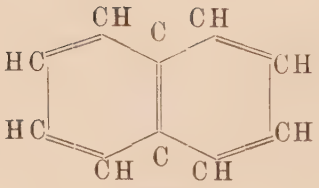
Wie das Naphtalin als eine Vereinigung von zwei Benzolkernen, so kann das Chinolin durch das Zusammentreten eines Benzol- und eines Pyridinringes erklärt werden.



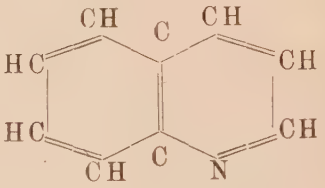
Benzol



Pyridin



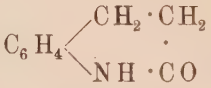
Naphtalin



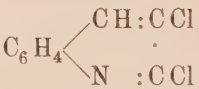
Chinolin

Diese Annahme der Konstitutionsformel des Chinolins wurde zunächst von Körner ausgesprochen und hat durch mehrere Synthesen seine volle Bestätigung gefunden. Vor allem durch die schöne Synthese von Bayer[1]).

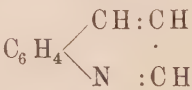
Aus Hydrocarbostyril



entsteht durch Phosphorpentachlorid Dichlorchinolin



Dieses wird durch einen Austausch der Chloratome gegen Wasserstoff in Chinolin übergeführt:

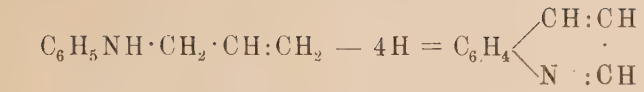


Zwei weitere Synthesen trugen gleichfalls viel zur Aufklärung der Konstitution des Chinolins bei. Zunächst die Synthese von Königs[2]), der Allylanilin über Bleioxyd leitete, das er vorher zur schwachen Rotglut erhitzt hatte:

---

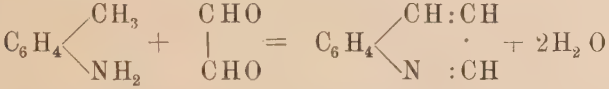
[1]) Ber. 12, 1320.

[2]) Ber. 12, 453.

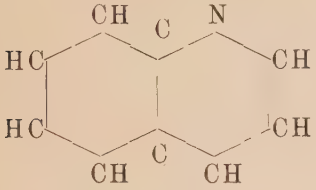


Ferner die Synthese von Kulisch[1]):

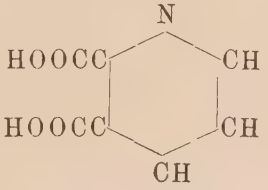
Er kochte ein Gemisch von Glyoxal, o-Toluidin und Natronlauge:



Ein weiterer Beweis für diese Konstitution des Chinolins ergibt sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation. Chinolin wird unter Sprengung des Benzolkernes in 2. 3.-Pyridindicarbonsäure übergeführt:



Chinolin



2. 3.-Pyridindicarbonsäure

Diese Pyridindicarbonsäure liefert beim Glühen mit Kalk Pyridin und Kohlensäure, so dass der enge Zusammenhang des Chinolins mit dem Pyridin sehr schön bestätigt wird.

Durch die Festlegung dieser Konstitutionsformel des Chinolins ist sein Entstehen und das vieler seiner Derivate aus o-Aminoderivaten klargestellt.

Die erste Erwähnung des Chinolins finden wir in den Arbeiten von Runge[2]) im Jahre 1834, der sich mit Untersuchungen der Destillationsprodukte des Steinkohlenteers beschäftigte und aus demselben sechs verschiedene Körper isolierte, unter ihnen ein gelbliches bei 230—235° siedendes stark lichtbrechendes Öl, dem er den Namen „Leukol“ gab. Einige Jahre darauf fand Gerhardt[3]) bei der Destillation

[1]) M. 15, 277.

[2]) Pogg. Ann. 31, 65 u. 213; 32, 308 u. 328.

[3]) Ann. 42, 310.

von Chinin mit Kali eine ganz ähnliche Base, die er, um ihren Ursprung hervorzuheben, Chinoïlin, später Chinolin nannte und die sich im Verlauf vieler Versuche als identisch mit dem Rungeschen „Leukol“ erwies. Die Bezeichnung „Leukol“ verschwand bald aus der Literatur und machte dem Namen Chinolin Platz. Die Aufstellung der Formel dieses Körpers geschah von Gerhardt auf Grund des Platinsalzes und hatte zunächst die Zusammensetzung:

$$C_{18}H_{22}N_2O_2$$

Doch sagte er selber, dass er diese Formel noch nicht für feststehend betrachte. Als er bei weiteren Untersuchungen der Einwirkung von Kali auf organische Basen Cinchonin und Strychnin[1]) mit Kali destillierte, erhielt er dieselbe Base und stellte durch mehrere Analysen fest, dass in dieser Verbindung kein Sauerstoff enthalten sei und gab ihr den Ausdruck:

$$C_{38}H_{40}N_4.$$

Erst Laurent[2]) stellte auf Grund vieler Untersuchungen die endgültige Formel:

$$C_9H_7N$$

fest.

Williams[3]), der das Chinolin zuerst als eine tertiäre Base erkannte, bezweifelte die von A. W. v. Hofmann[4]) ausgesprochene Identität des Rungeschen Leukols mit dem Gerhardtschen Chinolin, weil er durch Einwirkung von Jodamyl und Kalilauge auf das aus Cinchonin hergestellte Chinolin das Cyanin, einen blauen Farbstoff erhielt, während es ihm bei einem analogen Versuch mit dem Steinkohlenteer-Chinolin nicht gelang diesen Farbstoff darzustellen. Bald wurde aber jeder Zweifel an der Identität der beiden Körper durch die Untersuchungen von Spalteholz[5]) beseitigt, der nachweisen konnte, dass die Entstehung des Cyanins auf

[1]) Ann. 44, 279.
[2]) Ann. 62, 101.
[3]) Jahres-Ber. 1856, 532.
[4]) Ann. 47, 37; 53, 427.
[5]) Ber. 16, 1847.

der Anwesenheit von Lepidin, einem γ-Methylchinolin, basierte. In dem aus Chinchonin hergestellten Chinolin ist immer etwas Lepidin enthalten, während dies bei dem Steinkohlenteer-Chinolin nicht immer der Fall ist.

Seit dieser Zeit sind eine ganze Anzahl Herstellungsweisen des Chinolins bekannt geworden, von denen nur einige ausser den schon angeführten hier erwähnt werden sollen. Als die wichtigste ist wohl die von Skraup[1]) angegebene hier zu nennen.

Skraup ging von den Versuchen Graebe's über das Alizarinblau aus unter der Annahme, dass Nitrobenzol und Glycerin beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wasseraustritt reagieren und Chinolin bilden könnten:

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + 3H_2O + O_2$$

Seine Annahme bestätigte sich, wenn er auch nur geringe Ausbeuten hatte. Diese erklärte er durch einen oxydierenden Einfluss des frei werdenden Sauerstoffs und änderte, um diesem Übelstande auszuweichen, den Vorgang dadurch um, dass er Glycerin, Anilin und konzentrierte Schwefelsäure auf einander einwirken liess:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2.$$

Wie erwartet gestalteten sich die Resultate weitaus günstiger. Die besten Ausbeuten aber erzielte er, wenn er ein Gemisch von Anilin und Nitrobenzol anwendete.

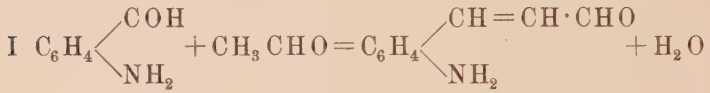
Die vorhin schon erwähnte Synthese Gerhardt's, die den Nachteil hatte, dass sie immer ein mit Lepidin vermischtes Chinolin lieferte, wurde von Wyschnegradsky[2]) wesentlich verbessert. Er destillierte Cinchonin mit Kali unter Zusatz von Kupferoxyd und erhielt dadurch ein von Lepidin freies, zwischen 232° und 234° siedendes Chinolin.

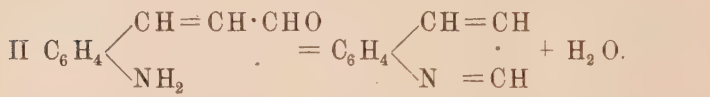
Friedländer und Gohring[3]) stellten es auf folgende Weise dar:

---

[1]) J. pr. 31, 48; 33, 401; Ber. 18 R. 191; 19, 344.
[2]) Ber. 13, 2318.
[3]) Ber. 16, 1833.

Sie versetzten eine verdünte. wässrige Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmten kurze Zeit auf 40—45°, verjagten nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Acetaldehyd und erhielten nach dem Übersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch nach Chinolin, das sie durch Ausschütteln mit Äther auch gewinnen konnten. Wahrscheinlich bildet sich aus Acetaldehyd und o-Aminobenzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge o-Aminozimmtsäurealdehyd, der unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht:

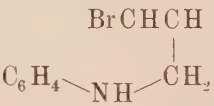




Lespicau[1]) gelangte auf einem anderen Wege zum Chinolin. Er liess auf β-Epidibromhydrin

$$CHBr = CH - CH_2Br$$

Anilin einwirken und erhielt das 3-Bromallylanilin



Dieses geht beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Chinolin über.

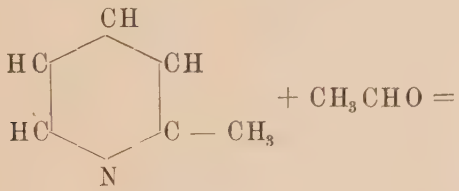
Lellmann und Lippert[2]) erhielten es beim Erhitzen von Azobenzol oder Aminoazobenzol mit Glycerin und Vitriolöl.

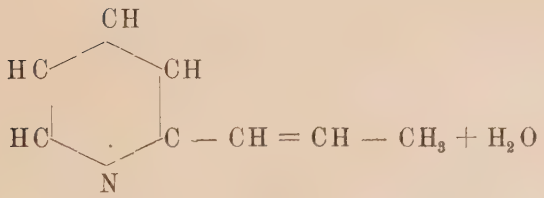
Weitere Synthesen wurden noch ausgeführt von Pictet und Bunzel[3]), Pictet und Fert[4]) und anderen.

---

[1]) Ann. ch. 11, 250.
[2]) Ber. 24, 2623.
[3]) Ber. 22, 1847.
[4]) Ber. 23, 1903.

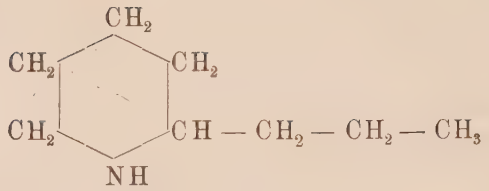
Unter den vielen Derivaten sowohl des Pyridins, wie auch des Chinolins stehen ohne Zweifel die Methylderivate derselben an der Spitze. Ihre so eminente Wichtigkeit begründet sich hauptsächlich auf die von Ladenburg zuerst ausgeführte volltändige Synthese eines Alkaloides des Coniins; mit ihr wurde den bedeutendsten Forschern, die den Synthesen der Alkaloïde ratlos gegenüberstanden, der Weg angegeben, jene teils durch ihre Heilkraft, teils durch ihre Giftigkeit in Medizin bekannten in den Pflanzen enthaltenen Körper im Laboratorium künstlich darzustellen. Ausgehend von einer der wichtigsten Reaktionen der Pyridinreihe, den Kondensationen der α-substituirten Methylderivate mit Aldehyden gelang es Ladenburg das α-Allylpyridin durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf 250° herzustellen. Der Vorgang gestaltete sich folgendermassen:





α-Allylpyridin.

Schon Hofmann hatte im Jahre 1881 die richtige Zusammensetzung das Coniins angegeben und Ladenburg erkannte es als ein Propylpiperidin. So gelang es ihm aus dem α-Allylpyridin durch seine bewährte Reduktionsmethode mit Natrium und absoluten Alkohol das α-Normalpiperiidin herzustellen,



α-Normalpiperidin.

das sich mit dem inaktiven Coniin als identisch erwies. Durch Weinsäure liess sich dieses inaktive Coniin spalten. So erhielt Ladenburg durch fraktionierte Krystallisation des rechts-weinsauren Salzes das Rechts-Coniin, während er das Links-Coniin aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes isolierte. Das Rechts-Coniin erwies sich mit dem im Schierling vorkommenden Coniin als vollkommen übereinstimmend.

Diese wichtige Eigenschaft der Methylderivate des Pyridins mit Aldehyden unter Wasseraustritt zusammenzutreten, für die Ladenburg den Ausdruck „Kondensation" in der Litteratur einführte, wurde nun von ihm selber und vielen seiner Schüler neueren Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Ladenburg stellte durch Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin das α-Picolylalkin

$$C_5H_4NCH_2CH_2OH$$

und aus α-Picolin und Acetaldehyd das α-Picolyl-Methylalkin

$$C_5H_4NCH_2CH(OH)\cdot CH_3$$

dar, die er durch Wasserabspaltung in das Vinyl- und Allylpyridin überführte.

Baurath[1]), Plath[2]), Butter[3]) gewannen nacheinander in analoger Weise das

α-Styrilpyridin oder α-Stilbazol,

$$C_5H_4NCH = CHC_6H_6,$$

[1]) Ber. 21, 813.
[2]) Ber. 21, 3086.
[3]) Ber. 23, 2697.

welches er durch die Ladenburg'sche Reduktionsmethode in α-Stilbazolin überführte;

β-Aethyl-α-Stilbazol

$$C_2H_5 \cdot C_5H_3N - CH = CH - C_6H_5$$

aus Collidin und Benzaldehyd;

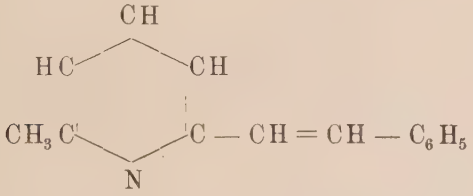
Oxy-α-Stilbazol

$$C_5H_4 \cdot N \cdot CH = CH - C_6H_4(OH).$$

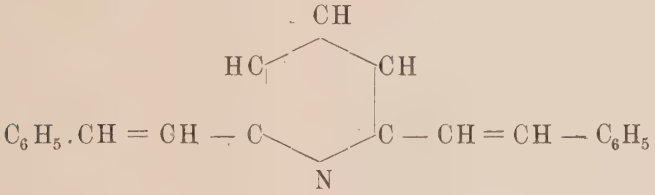
Bacher[1]) ging von einem Dimethyl-Pyridin, dem α.γ-Lutidin aus und kondensiete es mit Benzaldehyd. Er erhielt das Methyl-α-Stilbazol

$$CH_3C_5H_3N - CH = CH - C_6H_5.$$

Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α.α'-Dimethyl-pyridin stellte Schuster[2]) je nach der angewendeten Menge Benzaldehyd das Benziliden -α-α'-Dimethyl-Pyridin



und das Dibenziliden -α.α'Dimethyl-Pyridin



dar.

Hieran schliessen sich eine ganze Reihe von Arbeiten, die das Verhalten verschiedener Aldehyde sowohl auf α-Picolin als auch auf Dimethyl-Pyridin und Phenyl-Methyl-

[1]) Ber. 21, 3072.
[2]) Ber. 25, 2398,

Pyridine feststellten. Wenn man alle diese Untersuchungen zusammenfasst, so ergibt sich aus ihnen, dass die Methylgruppe in α-Stellung am leichtesten zu Kondensationen neigt. Auch die γ-Methyl-Pyridine reagieren noch, wenn auch in viel unvollkommneren Masse. So ist es Königs[1]) gelungen γ-Methylderivate des Pyridins mit Formaldehyd zu kondensieren. Vollständig unangegriffen bleibt die Methylgruppe in β-Stellung trotz verschiedener Versuche sie mit Aldehyden zu kondensieren. Alle bis auf einen verliefen resultatlos, so dass die Base zurückgewonnen werden konnte. Und auch dieser eine Ausnahmefall lässt sich mit den gewöhnlichen Kondensationen nicht in Einklang bringen; denn nicht in der Alkylgruppe fand die Anlagerung statt, sondern im Kern.

Es war vorauszusehen, dass ebenso, wie in der Pyridinreihe, so auch in der Chinolinreihe die Methylderivate zu derartigen Kondensationen sich eignen würden. Vor allem war zu vermuten, dass das α-Methyl-Chinolin, das Chinaldin am vorteilhaftesten sein würde.

Auch das Chinaldin ist im Steinkohlenteer enthalten, aus dem es aber lange nicht isoliert werden konnte. Inzwischen war es Döbner und v. Miller[2]) gelungen, Chinaldin synthetisch darzustellen. Von dem Gedanken ausgehend die Graebe-Skraup'sche Chinolinsynthese weiter auszubauen, dadurch, dass sie an Stelle des Glycerins andere mehrwertige Alkohole anwendeten, unterwarfen sie ein Gemisch von Anilin, Glycol, Nitrobenzol und konzentrierter Schwefelsäure der gegenseitigen Einwirkung und erhielten hierbei eine Base, die sich als ein Methyl-Chinolin und zwar wie sich später herausstellte als Chinaldin erwies. Rein empirisch betrachtet findet der Vorgang in der Gleichung seinen Ausdruck:

$$C_6H_7N + 2\,C_2H_6O_2 + O = C_{10}H_9N + 5\,H_2O.$$

[1]) Ber. 35, 1349.
[2]) Ber. 16, 2465; 17, 1699.

Wahrscheinlich war es jedoch, dass der primär gebildete Crotonaldehyd mit dem Anilin und Nitrobenzol in Wechselwirkung tritt. Eine Bestätigung erfuhr diese Annahme dadurch, dass Döbner und v. Miller dieselbe Base gewannen, wenn sie an Stelle des Glycols Acetaldehyd anwendeten, der ja, wie Kekulé schon nachgewiesen hat, durch wasserentziehende Agentien leicht in Crotonaldehyd überzuführen ist. In ähnlichen Fällen, bei der Darstellung von Picolin aus Acroleïnammoniak erklärt Baeyer[1]) diese Bildung gleichfalls durch das primäre Entstehen von Crotonaldehyd.

Bald nach dem Bekanntwerden dieser Chinaldinsynthese gelang es Jacobsen und Reimer[2]) das Chinaldin aus dem Steinkohlentheer zu isolieren. Nachdem es ihnen gelungen war das Chinolin daraus zu gewinnen unterwarfen sie es einer Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und erhielten einen gelben Farbstoff, das Chinolingelb, identisch mit dem von Traub[3]) bereits dargestellten Chinophtalon. Da aber nur ein Teil des Chinolins in Reaktion getreten war — der grösste Teil konnte zurückgewonnen werden — so lag die Vermutung nahe, dass nicht das Chinolin, sondern eine in geringer Menge beigemischte Base das Ausgangsprodukt zu dem Chinolingelb war. Und diese Vermutung bestätigte sich auch. Jacobsen und Reimer liessen auf das zurückgewonnene Chinolin nochmals Phtalsäureanhydrid einwirken. Sie erhielten zwar auch dabei noch Chinolingelb, jedoch nur in ganz geringen Mengen. Bei dem dritten analogen Versuch mit dem übriggebliebenen Chinolin erhielten sie das Chinolingelb nicht mehr. Nun gelang es ihnen aus diesem so dargestellten Chinolingelb durch Spalten mit Salzsäure eine Base zu isolieren, die sich mit dem von Döbner und v. Miller synthetisch dargestellten Chinaldin indentifizieren liess. Dass es so lange Zeit nicht gelungen war das aus

[1]) Ber. 1, 189; 2, 355.
[2]) Ber. 16, 1084.
[3]) Ber. 16, 297.

dem Steinkohlentheer gewonnene Gemisch von Chinolin und Chinaldin zu trennen findet wohl seine Erklärung in der geringen Differenz der Siedetemperaturen beider Körper, die nur 10° auseinander liegen.

Chinolin: Siedepunkt: 236°,
Chinaldin: Siedepunkt: 246°.

Döbner und v. Miller[1]) gelang es später das Chinaldin auch auf andere Weise in guter Ausbeute zu erhalten. Sie liessen ein Gemisch von Anilin, Paraldehyd und roher Salzsäure bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kali erhielten sie ein dunkelbraunes Öl, dass sie einer fraktionierten Destillation unterwarfen. Es gelang ihnen eine Fraktion von 245—247° zu isolieren und stellen durch Analyse Chinaldin fest.

An diese wichtigen Synthesen schliessen sich eine Reihe von Arbeiten an, das Chinaldin auf anderem Wege zu erlangen. Zunächst stehen wohl hier die Arbeiten von Wallach und Wüsten[2]), die beim Erhitzen eines Gemenges von Anilin, Milchsäure, Nitrobenzol und Schwefelsäure Chinaldin in ziemlicher Menge erhielten. Auch aus Anilin und Milchsäure allein unter Zusatz von etwas Chlorzink gewannen sie Chinaldin.

Bei dieser Synthese scheint die Bildung des Chinaldins auf einem Zerfall der Milchsäure in Ameisensäure und Aldehyd zu beruhen:

$$CH_3\,CH(OH)COOH = CH_3\,CHO + HCOOH.$$

Friedländer und Gohring[3]) stellten Chinaldin durch Einwirkung von o-Aminobenzaldehyd, Aceton und etwas Natronlauge dar, analog ihrer schon erwähnten Chinolinsynthese.

Durch Erhitzen von Acetonylchinolin

$$C_{12}H_{11}NO$$

---

[1]) Ber. 16, 2465.
[2]) Ber. 16, 2007.
[3]) Ber. 16, 1835.

mit konzentrierter Salzsäure auf 170°; beim Erhitzen von Methyl-o-Nitrocinnamylketon

$$C_6H_4(NO_2)C_2H_2COCH_3$$

oder von o-Nitrocinnamylacetessigester

$$C_6H_4(NO_2)C_2H_2COCH(COCH_3)CO_2C_2H_5$$

mit Zinnchlorür wurde Chinaldin von E. Fischer und Kurzel[1]) erhalten.

Böttinger[2]) erhitzte ein inniges Gemisch von kalkhydrathaltigem Kali mit bromwasserstoffsaurer Aniluvitoninsäure

$$C_{10}H_8N(COOH)$$

vorsichtig in einem Verbrennungsrohr und es entwich reines Chinaldin.

Es entsteht neben α-Dichinolylchinolin aus γ-Acetacetylchinolin, o-Amidobenzaldehyd und Alkohol bei Anwesenheit von etwas Natronlauge: Synthese von Weidel[3]).

Zu erwähnen ist noch, dass es Pictet und Bunzel[4]) gelang beim Erhitzen von Aethylacetanilid

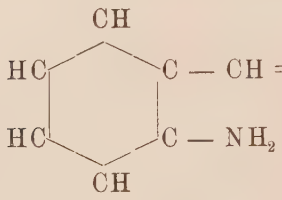
$$C_2H_5NC_6H_5C_2H_3O$$

mit Chlorzink auf 250—260° neben p-Acetoaminoaethylbenzol auch Chinaldin zu erhalten. Ferner, dass es Tafel[5]) glückte, das Tetrahydrochinaldin mit Mercuriacetat zu Chinaldin zu oxydieren.

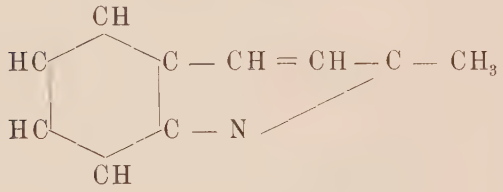
Als Methyl-Chinolin erkannt, handelte es sich nur noch darum die Stellung der Methylgruppe festzulegen. Hier kommen hauptsächlich 2 Tatsachen in betracht. Erstens die leichte Ueberführbarkeit des Chinaldins in Acet-o-Amidobenzoësäure und zweitens eine Arbeit von Drewsen[6]), in welcher er durch Reduktion des von ihm dargestellten o-Nitro-

[1]) Ber. 16, 165; 16, 1954.
[2]) Ber. 16, 2359.
[3]) M. 17, 419.
[4]) Ber. 22, 1848.
[5]) Ber. 27, 855.
[6]) Ber. 16, 1935.

benzilidenacetons das o-Amidobenzilidenaceton gewann, das unter Wasseraustritt zu einem Ringe sich zusammenschliesst.



o-Amidobenzilidenaceton

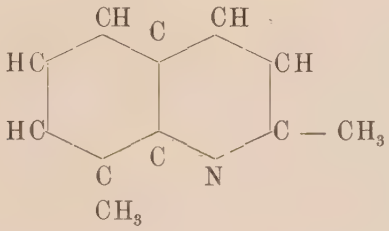


Chinaldin

Er erhielt ein Methylchinolin, in welchem die Methylgruppe in α-Stellung stehen musste und das sich mit dem Chinaldin als identisch erwies.

Die Vermutung, dass das Chinaldin sich zu Kondensationen ganz besonders eignen würde, fand in einer ganzen Reihe von Arbeiten, die grösstenteils von Ladenburg's Schülern ausgeführt wurden, seine vollkommenste Bestätigung. Ja, die Reaktionen verlaufen sogar viel glatter und die Ausbeuten sind viel besser, in manchen Fällen beinahe mit der Theorie übereinstimmend. Da das γ-Methylpyridin, wenn auch nur sehr schwer, auch zu derartigen Kondensationen zu verwenden ist, so wurde das γ-Methylchinolin, das Lepidin gleichfalls der Einwirkung einiger Aldehyde unterworfen. Auch hier zeigte es sich, dass die Methylchinoline zu Kondensationen weit geeigneter sind als die Methylpyridine; denn wenn auch die Reaktionsfähigkeit des Lepidins nicht an die des Chinaldins heranreicht, so steht sie ihr doch sehr nahe. Die β-Stellung der Methylgruppe macht auch hier eine Ausnahme, da es noch nicht gelungen ist das β-Methyl-

chinolin mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu vereinigen. Analog zu der Pyridinreihe wurde auch das α-γ-Dimethylchinolin Kondensationen mit Erfolg unterworfen. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob ein Dimethylchinolin, das sowohl im Pyridin- als auch im Benzolkern substituiert ist, wesentliche Unterschiede bei den Kondensationen zeigt. Hier schliessen sich meine Untersuchungen an, denen ich ein Dimethylchinolin, das o-Methyl-Chinaldin



zu Grunde legte. Auch hier findet die Kondensation in der α-Stellung statt, doch sind die Ausbeuten wesentlich geringer als bei dem Chinaldin, so dass die Methylgruppe im Benzolkern einen störenden Einfluss zeigt.

Experimenteller Teil

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es die Einwirkung einiger Aldehyne auf o-Methylchinaldin festzustellen. Das zu den Versuchen verwendete o-Methylchinaldin wurde nach den Angaben Döbener und v. Millers[1]) auf folgende Weise dargestellt:

200 gr. o-Toluidin wurden mit 300 gr. Paraldehyd und 400 gr. roher Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflusskühler auf Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und mit Kali gesättigt, wobei sich eine braune Ölschicht abschied, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kalicarbonat getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Das zurückbleibende Öl wurde einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen, und schliesslich die zwischen 251 und 253° siedende Fraktion aufgefangen. Die Ausbeute des bei 252° siedenden o-Methylchinaldins betrug ungefähr 60 gr. reinen Produktes.

Kondensation von o-Methylchinaldin mit Benzaldehyd.

10 gr. o-Methylchinaldin wurden mit 8 gr. Benzaldehyd im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 6 Stunden lang auf 150—155° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine dunkelbraune syrupartige Masse dar. In der Röhre, in der beim

[1]) Ber. 16, 2465.

Öffnen nur wenig Druck vorhanden war, war abgeschiedenes Wasser deutlich sichtbar. Das Reaktionsprodukt wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, um den unverbrauchten Aldehyd zu entfernen. Beim Eindampfen der salsauren Lösung krystallisiert das salzsaure Salz des Benziliden-o-Methylchinaldins in gelben Nadeln aus. Zur Abscheidung der Base wurde das salzsaure Salz in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol gelöst und mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in schmutzig grauen Flocken abschiedt, die sich beim Absaugen zu einer schmierigen Masse vereinigten. Diese wurde in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim langsamen Abdunstenlassen des Alkohols, ohne zu erwärmen, krystallisierte die Base in weissen, durchsichtigen Blättchen von sechsseitiger Form aus. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig. In Wasser ist sie unlöslich. Die Ausbeute war ziemlich gering und betrug nur etwa 28 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 72°.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

Analyse:

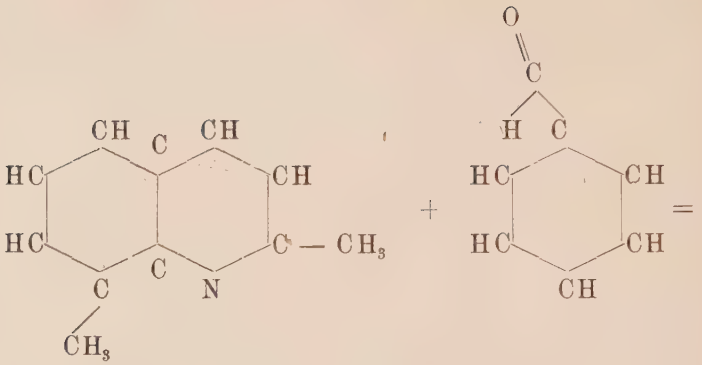
0,1248 gr. Substanz ergaben:
0,4020 gr. CO_2
0,0717 gr. H_2O

0,1266 gr. Substanz ergaben bei 15° und 745 mm. Druck 6,92 ccm. Stickstoff.

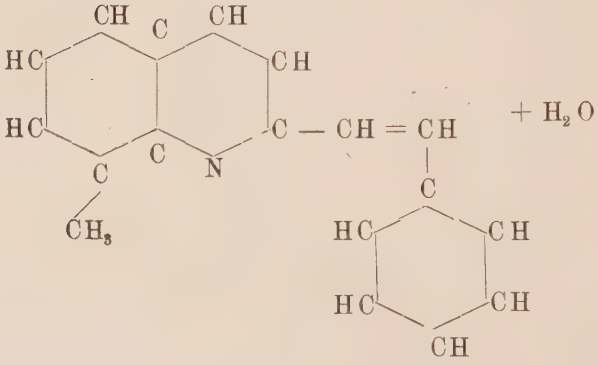
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}N$	
(Mol.-Gew. = 245,2)	
C % 88,11	87,87
H % 6,17	6,43
N % 5,73	6,30

Die Base bildet sich also nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N + C_7H_6O = C_{18}H_{15}N + H_2O$$



o-Methylchinaldin. Benzaldehyd.



Benzyliden-o-Methylchinaldin.

Salze des Benzyliden-o-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{15}N \cdot HCl$. (Mol.-Gew. = 281,7)

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des ursprünglichen salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure wurde es analysenrein dargestellt. Es stellt ziemlich grosse gelbe Nadeln dar vom Schmelzpunkt 113°.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

0,3175 gr. Substanz ergaben:
0,8874 gr. CO_2
0,1620 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 76,65	76,24
H % 5,73	5,71

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 HgCl_2$.

(Mol.-Gew. = 834,7).

Es wurde erhalten durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichloridlösung, wobei es sofort als dicker gelber Niederschlag ausfiel. Aus verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisiert bildet es gelbe, goldglänzende Blättchen.

Schmelzpunkt: 244°.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

0,2317 gr. Substanz ergaben:
0,4376 gr. CO_2
0,0850 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 51,77	51,52
H % 3,87	4,10

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 900)

Es fällt sofort aus, wenn man zu der Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid setzt, als gelber Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure bildet es kleine, gelbe, glänzende Blättchen, die sich bei 220° dunkel färben und bei 229—230° schmelzen.

Analyse: (Platinbestimmung).

0,1231 gr. Substanz ergaben:
0,0263 gr. Platin.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 21,65	21,37

Golddoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 Au Cl_3$
(Mol.-Gew. = 867,1).

Man erhält es wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes Goldchlorid setzt als einen rotgelben Niederschlag, der sich aus einer Mischung von Alkohol und wenig verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisieren lässt. Kleine rotgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 214°.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1629 gr. Substanz ergaben:
0,0367 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 22,75	22,53

Das Pikrat.

$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
(Mol.-Gew. = 474,3)

Dasselbe wurde durch Hinzufügen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der alkoholischen Lösung der Base gewonnen. Es ist ein gelber Niederschlag, der aus Methylalkohol umkrystallisiert, glänzende gelbe Nadeln liefert.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,2263 gr. Substanz ergaben bei 13° und 758 mm. Druck 22,84 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N % 11,77	11,95

Kondensation von o-Methylchinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd.

10 gr. o-Methylchinaldin erhitzte ich mit 10 gr. o-Nitrobenzaldehyd im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 150°. Beim Oeffnen das Rohres war nur wenig Druck vorhanden; abgespaltenes Wasser war in grossen Tropfen zu sehen. Der Röhreninhalt war eine fast schwarze, harzige Masse, die mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht wurde. Nur zum Teil ging sie in Lösung, zum Teil verwandelte sie sich in gelbe Flocken. Nach dem Erkalten fiel das salzsaure Salz fast vollständig in schmutziggelben Flocken aus; die Flüssigkeit wurde abgesaugt und das salzsaure Salz mehrmals mit Aether gewaschen um es von überschüssigem Aldehyd zu befreien. Um die Base zu gewinnen wurde das salzsaure Salz in verdünntem heissen Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und mit Kali behandelt. Die Base scheidet sich beim Erkalten in gelben Flocken ab, die in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie in feinen, gelben, verfilzten Nadeln gewonnen, die in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich sind. Ausbeute ungefähr 33 % der Theorie.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$

o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin

(Mol.-Gew. = 290,2).

Schmelzpunkt: 96°.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

0,1857 gr. Substanz ergaben:

0,5052 gr. CO_2

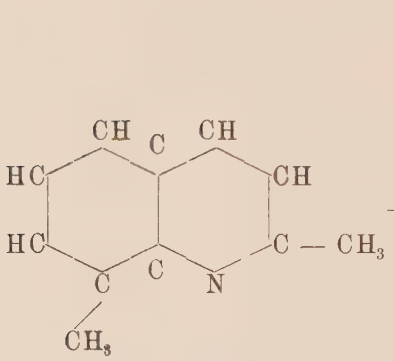
0,0851 gr. H_2O

0,2003 gr. Substanz ergaben bei 13° und 753 mm. Druck 17,45 ccm. Stickstoff

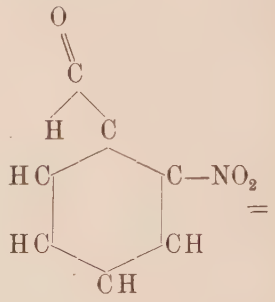
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 74,45	74,21
H % 4,86	5,13
N % 9,68	10,24.

Die Entstehung der Base findet also in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

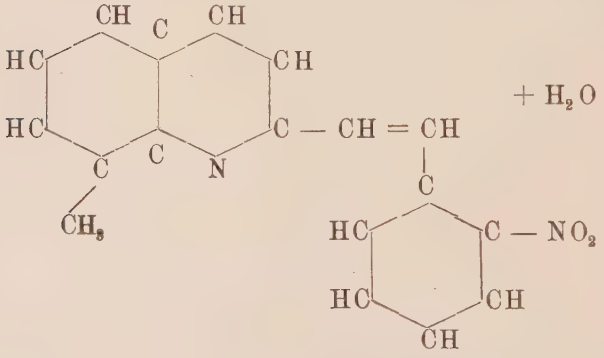
$$C_{11}H_{11}N + C_6H_4NO_2CHO = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$



o-Methylchinaldin.



o-Nitrobenzaldehyd



o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin,

Salze des o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz.

Das anfangs flockig erhaltene salzsaure Salz wurde einige Male aus Alkohol und verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Es bildet blassgelbe Nadeln, die sich beim Absaugen oder Filtrieren immer zu einer pergamentpapierartigen Masse vereinigen. Es konnte trotz vieler Mühe nicht

analysenrein erhalten werden; der Schmelzpunkt schwankte innerhalb von 10° und die Analysen ergaben die Fehlergrenze übersteigende Differenzen.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N_2O_2 \cdot HCl)_2(HgCl_2)_3$

(Mol.-Gew. = 1469,3).

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchloridlösung fällt sofort ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der aus einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln auskrystallisiert.

Schmelzpunkt über 280°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz.

0,2713 gr. Substanz lieferten:
0,2901 gr. CO_2
0,0608 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 29,41	29,17
H % 2,20	2,51.

Platindoppelsalz

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 990,0).

Zu der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde Platinchloridlösung gesetzt, worauf das Platindoppelsalz sich sofort als gelber Niederschlag absetzte. Es wurde mehrmals aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystalisiert und stellt kleine, gelbe Blättchen dar.

Schmelzpunkt: 247°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1135 gr. Substanz ergaben:
0,0222 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 19,68	19,57

Golddoppelsalz

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 957,1).

Setzt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Goldchloridlösung, so entsteht ein dicker, gelber Niederschlag, der sich leicht aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure umkrystallisieren lässt. Kleine, glänzende, gelbe Blättchen.

Schmelzpunkt: 238° (bei 230° färbt sich die Substanz dunkel).

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,2013 gr. Substanz ergaben:

0,0411 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 20,61	20,43

Reduktion des o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins.

Das o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin wurde in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst und mit Zinkstaub versetzt. Nachdem diese Lösung etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt worden war, wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und mit Kali behandelt um die reduzierte Base zu erhalten. Diese schied sich in kleinen schmierigen Oeltröpfchen ab, die sich zum Krystallisieren nicht bringen liessen. Sie wurden daher in verdünnter Salzsäure gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht um das salzsaure Salz in reiner Form zu gewinnen und daraus die Base abzuscheiden. Die salzsaure Lösung wurde stark eingeengt und abgekühlt. Aber auch das salzsaure Salz schied sich als honiggelbe, schmierige Masse ab, die sich nicht krystallisieren liess. Selbst das Platin- und Golddoppelsalz konnten nicht in fester Form erhalten werden so dass der Versuch einer Reduktion als misslungen anzusehen war. Ein Versuch die schmierige Base durch Destillation zu reinigen, scheiterte auch, da einerseits bei etwa 150° eine Zersetzung eintrat, andererseits die Quantität nicht ausreichte, um sie einer Destillation im Vakuum zu unterwerfen.

Kondensation von o-Methylchinaldin mit m-Nitrobenzaldehyd.

10 gr. o-Methylchinaldin wurden mit 10 gr. m-Nitrobenzaldehyd im Einschmelzrohr 6 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Auch hier war eine deutliche Wasserabspaltung zu bemerken. Wie sich beim Oeffnen des Rohres zeigte, herrschte in demselben nur ein geringer Druck. Das Reaktionsprodukt war eine dunkel-rotbraune, syrupartige Masse, die sich in Salzsäure selbst in konzentrierter und bei längerem Kochen nur in ganz geringer Menge löste. Sie verwandelt sich vielmehr in ein festes, schmutziggelbes Pulver. Dieses wurde von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und mit Wasser und darauf mit Aether gewaschen um den unverbrauchten Aldehyd herauszuspülen. Zur Gewinnung der Base wurde das salzsaure m-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin in viel Alkohol gelöst und die Lösung zur Hälfte eingeengt. Diese heisse, alkoholische Lösung wurde mit festem Kali versetzt. Zum grössten Teil blieb die entstandene Base gelöst, zum Teil schied sie sich in schmutzig gelben Flocken ab. Auf Wasserzusatz fiel sie vollständig in Flocken aus. Diese wurden durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit Wasser gut ausgewaschen. Darauf wurden sie wieder in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren stark eingeengt. Nach dem Erkalten fiel die Base beim langsamem Abdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur in blassgelben, fast weissen Flocken aus. Trotz vieler Mühe gelang es mir nicht sie krystallisiert zu erhalten. Da jedoch der Schmelzpunkt ganz konstant blieb, so war anzunehmen, dass die Base analysenrein war. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroïn.

Schmelpunkt: 109°.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$

(Mol. Gew.: = 290,2)

Analyse der in Exsiccator getrockneten Substanz:

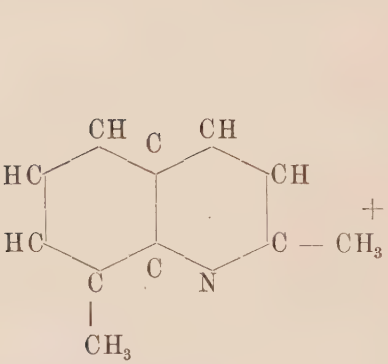
0,1247 gr. Substanz ergaben:
0,3394 gr. CO_2
0,0572 gr. H_2O

0,1577 gr. Substanz ergaben bei 15° und 750 mm. Druck 13,54 ccm. Stickstoff.

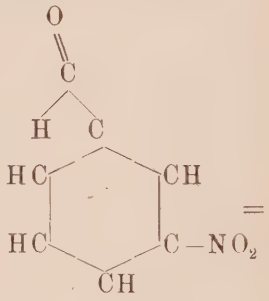
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 74,45	74,24
H % 4,86	5,13
N % 9,86	9,97

Der Vorgang gestaltet sich also nach folgender Gleichung;

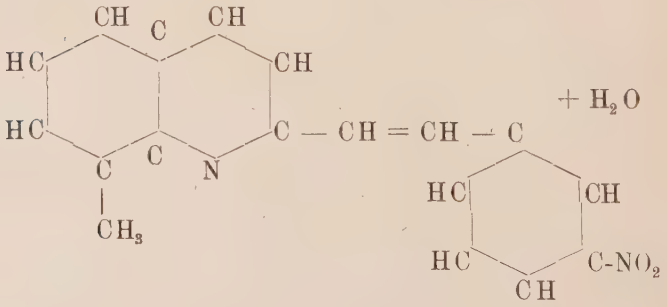
$$C_{11}H_{11}N + C_6H_4NO_2CHO = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$



o-Methylchinaldin



m-Nitrobenzaldehyd



m-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin

Ausbeute etwa 35 %.

Salze des m-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 326,7).

Das anfänglich erhaltene in Salzsäure sehr schwer lösliche gelbe Pulver wurde in viel Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und zur vollständigen Lösung gebracht. Nachdem die Lösung dann noch einige Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert wurde, krystallisierte das salzsaure Salz in mikroskopisch kleinen, gelben Nädelchen aus.

Schmelzpunkt: 223°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1310 gr. Substanz ergaben:
0,3164 gr. CO_2
0,0579 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 66,13	65,88
H % 4,63	4,95.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HClHgCl_2$

(Mol.-Gew. = 598).

Beim Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes fällt sofort ein gelber, schwerer Niederschlag, der sich von der Flüssigkeit leicht durch Dekantieren trennen lässt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man kleine, hellgelbe Krystalle.

Schmelzpunkt: 249—250°

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,2715 gr. Substanz ergaben:
0,3579 gr. CO_2
0,0670 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 36,13	35,96
H % 2,53	2,76.

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 990,0).

Es wurde aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchloridlösung als gelber Niederschlag gefällt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Mikroskopisch kleine, mattgelbe Blättchen.

Schmelzpunkt: 269°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2635 gr. Substanz ergaben:
0,0515 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 19,68	19,54

Golddoppelsalz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 620,4).

Es wird als gelbes Pulver erhalten, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung versetzt. Es lässt sich aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren zu citronengelben, kleinen blätterförmigen Krystallen.

Schmelzpunkt: 209° anscheinend unter Zersetzung.

Analyse: Goldbestimmung.

0,1558 gr. Substanz lieferten:
0,0515 gr. Au.

Berechnet für obige Formel:	Gefundeu:
Au % 31,80	31,64.

Das Pikrat.

$$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$$

(Mol.-Gew. = 519,4)

Alkoholische Pikrinsäurelösung setzt man zur alkoholischen Lösung der Base. Nach zwei Tagen scheidet sich das Pikrat als gelber Niederschlag aus, der mit viel Wasser gewaschen wurde um die überschüssige Pikrinsäure zu entfernen. Dann wurde das Pikrat mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Trotzdem gelang es mir nicht ein vollständig analysenreines Produkt herzustellen. Kleine Krystalle.

Schmelzpunkt: schwankt zwischen 239 bis 246°.

Kondensation von o-Methylchinaldin und p-Nitrobenzaldehyd.

10 gr. o-Methylchinaldin wurden mit 10 gr. p-Nitrobenzaldehyd 5 Stunden lang im Bombenofen auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres, in welchem nur ein minimaler Druck vorhanden, abgespaltenes Wasser aber in deutlichen Tropfen sichtbar war, erstarrte der fast schwarze syrupartige Inhalt zu einer festen Masse, die sich fast ebenso verhielt wie das Reaktionsprodukt von o-Methylchinaldin und m-Nitrobenzaldehyd. Es löst sich in siedender verdünnter und konzentrierter Salzsäure nur äusserst wenig, die Hauptmenge verwandelt sich dabei in ein schmutzig oliv-grünes Pulver. Dieses wurde mehrere Male erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Aether gewaschen. Dadurch wurde der überschüssige Aldehyd und das eventuell gebildete salzsaure Salz des o-Methylchinaldins beseitigt. Dieses so gereinigte Pulver wurde in Alkohol gelöst und zur Abscheidung der Base mit festem Kali versetzt. Beim Einengen dieser alkoholischen Lösung fiel die Base in dunkelbraunen Flocken aus, die durch Filtrieren von der Lösung getrennt und einige Zeit in alkoholischer Lösung mit Tier-

kohle gekocht wurden. Lässt man diese Lösung der Base langsam verdunsten, so erhält man das p-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin in schönen, kleinen, dunkelroten Krystallen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroïn und Benzol.

Schmelzpunkt: 112°.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

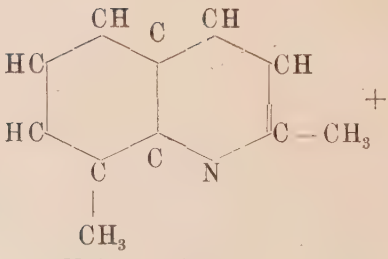
0,1531 gr. Substanz ergaben:
0,4171 gr. CO_2
0,0696 gr. H_2O

0,2221 gr. Substanz ergaben bei 15° und 748 mm. Druck 19,43 ccm. Stickstoff.

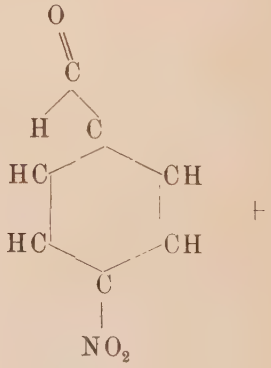
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2$	
C % 74,45	74,31
H % 4,86	5,09
N % 9,86	10,12.

Der Vorgang findet also in folgender Gleichung seinen Ausdruck:

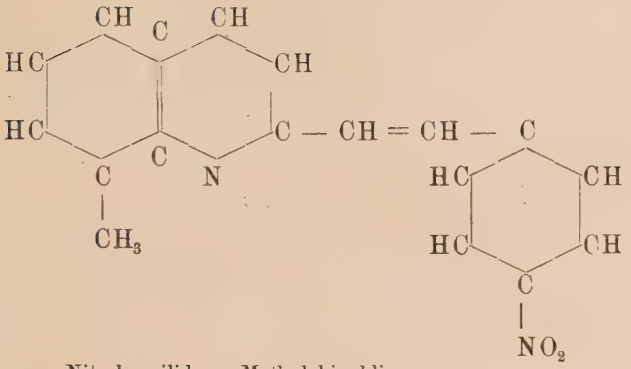
$$C_{11}H_{11}N + C_6H_4(NO_2)CHO = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O$$



o-Methylchinaldin.



p-Nitrobenzaldehyd



p-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin.

Die Ausbeute gestaltete sich etwas günstiger, sie betrug annähernd 40 % der Theorie.

Salze des p-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 326,7)

Ein Teil der Base wurde in Alkohol gelöst und, nachdem verdünnte Salzsäure hinzugefügt worden war, einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Das salzsaure Salz, das in verdünntem Alkohol schwer löslich ist, fiel in braunen Flocken aus, die aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurden. Kleine, rotbraune Nädelchen.

Schmelzpunkt 125—126°.

Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz:

0,2577 gr. Substanz ergaben:
0,6220 gr. CO_2
0,1107 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 66,13	65,84
H % 4,63	4,81.

Golddoppelsalz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 620,4).

Setzt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Goldchloridlösung, so fällt das Goldsalz als rötlich-gelbes Pulver aus. Es wurde aus Alkohol und etwas Salzsäure umkystallisiert. Kleine rotgelbe Nadeln.

Schmelzpunkt: 239°.

Analyse: (Goldbestimmung).

0,1772 gr. Substanz lieferten:
0,0562 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 31,80	31,72

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 990).

Es wird durch Eintragen von Platinchloridlösung in die Lösung des salzsauren p-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins hergestellt, wobei es als rotbrauner Niederschlag ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es kleine, glänzende, kupferfarbene Blättchen.

Schmelzpunkt: 264°.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,1355 gr. Substanz ergaben:
0,0264 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 19,68	19,48.

Der grösste Teil des p-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldins wurde zu einem Reduktionsversuch verwendet. Das Resultat war wie beim o-Nitrobenziliden-o-Methylchinaldin ein negatives. Es gelang mir weder die Base, noch eins ihrer Salze analysenrein darzustellen.

Kondensation von o-Methylchinaldin mit Piperonal.

10 gr. o-Methylchinaldin wurden mit 8 gr. Piperonal im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 155° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, in welchem sich Wasserabspaltung durch grosse Tropfen bemerkbar machte, war das Reaktionsprodukt zum grössten Teil verkohlt, so dass die bisher angewandte Temperatur sich als zu hoch erwies. Ein gleiches Gemisch wurde darauf 5 Stunden auf 120° erhitzt. Hierbei zeigte sich nur eine ganz geringe Einwirkung. Erst als es 48 Stunden im Bombenofen bei 120° der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt wurde, war ein grosser Teil in Reaktion getreten, bestätigt durch die deutliche Wasserabspaltung. Nach dem Erkalten war der ganze Röhreninhalt krystallinisch erstarrt. Er wurde herausgenommen und mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt, in welcher er sich, bis auf einige Tropfen geschmolzenen Piperonals vollständig zu einer schmutzig dunkelgelben Flüssigkeit löste. Nach dem Erkalten wurde sie tüchtig mit Aether ausgeschüttelt und das unverbrauchte Piperonal ausgezogen. Als in die salzsaure Lösung festes Kali gebracht wurde fiel die neue Base in schmutzig-dunkelgrauen Flocken aus, die sich beim Absaugen der Flüssigkeit zu einer schmierigen Masse vereinigten. Diese wurde in Alkohol gelöst, einige Zeit mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren stark eingeengt. Beim Abkühlen krystallisierte das Piperonylen-o-Methylchinaldin in weissen, glänzenden Blättchen aus. Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Schmelzpunkt 176°.

$$C_{19}H_{15}NO_2$$

(Mol.-Gew. = 289,2).

Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz:

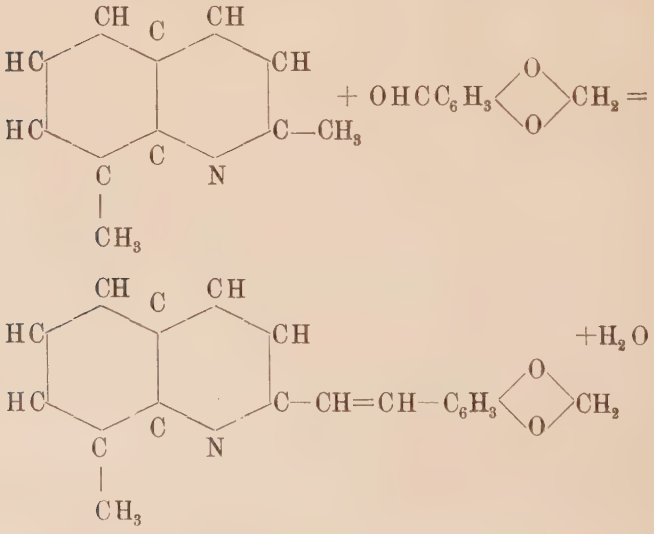
0,2017 gr. Substanz ergaben:
0,5811 gr. CO_2
0,0993 gr. H_2O

0,2238 gr. Substanz lieferten bei 16° und 754 mm. Druck 9,68 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 78,86	78,58
H % 5,23	5,51
N % 4,86	5,03

Durch folgende Gleichung lässt sich der Vorgang ausdrücken:

$$C_{11}H_{11}N + C_8H_6O_3 = C_{19}H_{15}NO_2 + H_2O$$



Salze des Piperonilen-o Methylchinaldins.

Salzsaures Salz.

$C_{19}H_{15}NO_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 325,7).

Ein Teil der ursprünglichen salzsauren Lösung wurde durch längeres Kochen mit Tierkohle gereinigt, filtriert und bis auf eine geringe Menge eingedampft. Beim Erkalten

krystallisierte das salzsaure Piperonilen-o-Methylchinaldin in kleinen, gelben Nadeln aus.

Schmelzpunkt: 244°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1963 gr. Substanz ergaben:
0,5027 gr. CO_2
0,0784 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 70,02	69,86
H % 4,22	4,47

Quecksilber- Gold- und Platindoppelsalze liessen sich nicht darstellen, da sie ölig ausfielen und sich nicht zum krystallisieren bringen liessen.

Das Pikrat.

$C_{19}H_{15}NO_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

(Mol.-Gew. = 518,4)

Alkoholische Lösung der Base und alkoholische Pikrinsäurelösung wurden zusammengegossen. Nach einem Tag schieden sich kleine kupferfarbene Blättchen aus, die erst mit viel Wasser gewaschen und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es wurden dadurch grosse, glänzende Blättchen von übereinstimmenden Schmelzpunkt analysenrein erhalten.

Schmelzpunkt: 239—240°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,2118 gr. Substanz ergaben bei 17° und 755 mm. Druck 20,45 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N % 10,86	11,19

Bromadditionsprodukt.

Durch Eintropfen einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in die Schwefelkohlenstofflösung der Base erhielt ich ein olivgrünes Bromadditionsprodukt, das unter Zer-

setzung bei 257° schmolz und sich bei jedem Versuch, es umzukrystallisieren zersetzte. Es konnte infolgedessen nicht analysenrein dargestellt werden. Ausser diesen Aldehyden versuchte ich aus der aromatischen Reihe noch Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Vanilin mit o-Methylchinaldin zu kondensieren, doch hatte ich bei diesen fast nur negative Resultate. Mit Salicylaldehyd erhielt ich ein salzsaures Salz, das in feinen, verfilzten, gelben Nadeln auskrystallisierte, das aber beim Filtrieren oder Absaugen sich zu einer hornartigen Masse zusammenzog und sich aus keinem Lösungsmittel durch Umkrystallisieren analysenrein gewinnen liess. Die Base schied sich immer mehr oder weniger schmierig ab, sodass auch sie nicht analysiert werden konnte. Ein aus der salzsauren Lösung und Quecksilberchloridlösung dargestelltes Quecksilberdoppelsalz, das ich als rotgelbes Pulver erhielt hatte keinen konstanten Schmelzpunkt. Er schwankte zwischen 183 und 190°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.	II.
C% 42,33.	C% 41,10.
H% 3,57.	H% 3,12.

Mit Zimmtaldehyd und Vanilin erhielt ich gleichfalls ölige Produkte, die einer weiteren Reinigung hartnäckig wiederstanden.

Ich wendete mich nun einigen Aldehyden aus der aliphatischen Reihe zu.

Kondensation von o-Methylchinaldin mit Formaldehyd.

Berechnete Mengen von o-Methylchinaldin und einer wässrigen Lösung von Formaldehyd unter Zusatz von etwas Paraformaldehyd wurden im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 140—145° erhitzt. Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte es sich, dass so gut wie keine Einwirkung stattgefunden hatte. Erst als das Erhitzen etwa 60 Stunden

fortgesetzt wurde, war ein grosser Teil beider Körper in Reaktion getreten. Unter dem Wasser hatte sich das Reaktionsprodukt als ein dickes, zähflüssiges Oel abgeschieden. Dieses wurde durch kräftiges Ausschütteln mit Aether vom Wasser getrennt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet, bis der Aether und unverbrauchter Formaldehyd vollständig verdampft waren. Als Reaktionsprodukt blieb ein dunkelbraunes Oel, das sich beim Destillieren zersetzte. Es wurde aus diesem Grunde im Vakuum bei 10 mm. Druck destilliert. Es gelang mir jedoch nicht einen Körper von konstantem Siedepunkt zu erhalten; die Siedetemperatur stieg ganz allmählig von 215—235°. Eine fraktionierte Destillation konnte wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausgeführt werden. Die Analysen dieses öligen, eigentümlich übelriechenden Produktes aufgefangen bei 216—218° und bei 230—233° ergaben abweichende Resultate.

Analyse I.

0,2003 gr. Substanz ergaben:
0,5591 gr. CO_2
0,1366 gr. H_2O.

Analyse II.

0,1767 gr. Substanz lieferten:
0,5255 gr. CO_2
0,1010 gr. H_2O.

Gefunden:

Analyse I.	Analyse II.
C% 76,14.	C% 77,47
H% 7,63.	H% 6,40

Benzoat der Base.

Die Base wurde in Natronlauge suspendiert und mit Benzoylchlorid versetzt. Nachdem längere Zeit im Scheidetrichter kräftig geschüttelt worden war, wobei sich die Lösung ziemlich stark erwärmte, sammelten sich die Oel-

tropfen als dickflüssige Masse am Boden des Trichters und konnte leicht von der Lauge getrennt werden. Das Produkt erstarrte nicht, auch nicht wenn es durch Eiswasser gekühlt, wurde. Es wurde deshalb, weil anscheinend Benzoylchlorid im Ueberschuss da war, so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis es vom Benzoylchlorid befreit war. Aber auch dann war es nicht zum Krystallisieren zu bringen, obgleich verschiedene Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform zum Umkrystallisieren verwendet wurden. Bei einem Versuch jedoch dieses Reaktionsprodukt zu destillieren erstarrte das Destillat schon im Ansatzrohr zu einer hellgelben krystallinischen Masse. Auf diese Weise konnte beinahe die Hälfte des Endproduktes krystallisiert erhalten werden. Der gelbe Krystallbrei wurde auf einem Tonteller abgepresst um ihn von noch anhaftenden öligen Bestandteilen zu trennen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es gelang mir ziemlich grosse, weisse Blättchen zu erhalten, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn löslich, in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Schmelzpunkt: 118°.

Der Vorgang lässt sich also durch folgende zwei Gleichungen zum Ausdruck bringen:

I. $C_{10}H_8NCH_3 + HCHO = C_{10}H_8NCH_2 - CH_2OH$

II. $C_{10}H_8NCH_2 - CH_2OH + C_6H_5COCl = C_{10}H_8NCH_2CH_2O \cdot OCC_6H_5 + HCl.$

Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz:

0,2117 gr. Substanz ergaben:
0,6064 gr. CO_2
0,1200 gr. H_2O

0,1885 gr. Substanz ergaben bei 14° und 756 mm. Druck 8,22 ccm. Stickstoff.

Berechnet für: $C_{19}H_{17}NO_2$	Gefunden:
C % 78,32	78,12
H % 5,89	6,35
N % 4,82	5,12

Kondensation von o-Methylchinaldin mit Propylaldehyd.

Molekulare Mengen von o-Methylchinaldin und Propylaldehyd wurden im Einschmelzrohr bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit erhitzt, jedoch ohne nennenswerte Einwirkung. Ich versuchte deshalb die Einwirkung der beiden Körper im Erlenmeyerkolben über freier Flamme zu erzielen. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt, und schon nach kurzer Zeit, wurde durch abgeschiedene Wassertröpfchen eine Reaktion bemerkt. Nachdem ungefähr $^3/_4$ Stunden die Siedetemperatur beibehalten worden war, liess ich das Reaktionsprodukt abkühlen. Es bildet eine flüssige honiggelbe Masse. Diese wurde mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht und ging vollständig in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung des salzsauren Propylen-o-Methylchinaldins tüchtig mit Aether ausgeschüttelt und der unverbrauchte Aldehyd ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde stark eingeengt und abgekühlt, wobei das salzsaure Salz in gelben Krystallen auskrystallisiert. Nachdem es in salzsaurer Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht worden war, erhielt ich das salzsaure Propylen-o-Methylchinaldin in ziemlich grossen hellgelben Krystallen. Die Base konnte nicht krystallisiert erhalten werden, sondern blieb trotz vieler Mühe schmierig. Ich beschränkte mich also darauf einige Salze herzustellen und zu analysieren.

Das schon erwähnte salzsaure Salz hat den Schmelzpunkt 198—199°.

$C_{14}H_{15}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. 233,7).

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,1387 gr. Substanz ergaben:
0,2890 gr. CO_2
0,0898 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$	Gefunden:
C % 57,11	56,84
H % 6,90	7,25

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}NHCl)_2\,HgCl_2)$

(Mol.-Gew. = 738,7

Man erhält es wenn man zu der Lösung des salzsauren Salzes Quecksilberchloridlösung setzt als einen schmutzig-grauen flockigen Niederschlag. Nachdem es zweimal aus verdünnter Salzsäure und etwas Alkohol umkrystallisiert worden war, wurde es in kleinen blassgelben, fast weissen Nädelchen erhalten.

Schmelzpunkt: 212—213°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1913 gr. Substanz lieferten:
0,3172 gr. CO_2
0,0771 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 45,49	45,23
H % 4,37	4,51

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}N\cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 537,4).

Setzt man zur Lösung des salzsauren Salzes Goldchloridlösung, so fällt sofort ein dicker, gelber Niederschlag aus, der sich leicht aus einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren lässt. Goldgelbe Nadeln.

Schmelzpunkt: 208°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,2103 gr. Substanz ergaben:
0,0771 gr. Au

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 36,71	36,66

Kondensation von o-Methylchinaldin mit Isobutylaldehyd.

Wie beim Propylaldehyd, so konnte auch beim Isobutylaldehyd im Einschmelzrohr nur eine geringe Einwirkung erzielt werden. Es wurden deshalb molekulare Mengen beider Körper unter Zusatz von etwas Chlorzink im Erlenmeyer über freier Flamme längere Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Auch hier machte sich eine Reaktion bald durch Wasserabspaltung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, die erkaltete Lösung zur Entfernung von überschüssigem Aldehyd mit Aether ausgeschüttelt und stark eingeengt. Das salzsaure Salz krystallisierte in glänzenden, gelben Krystallen aus, die mehrmals umkrystallisiert wurden.

Schmelzpunkt: 254°.

$C_{15}H_{18}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 248,7).

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1755 gr. Substanz ergaben:
0,4643 gr. CO_2
0,1250 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 72,40	72,16
H % 7,71	7,97

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{15}H_{18}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 520)

Es wurde durch Hinzufügen einer Quecksilberchloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes als schmutzig-weisses Pulver erhalten, das sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lässt und dann kleine, weisse Nadeln bildet.

Schmelzpunkt: 204°.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

0,1388 gr. Substanz lieferten:
0,1758 gr. CO_2
0,0481 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 34,62	34,55
H % 3,69	3,88

Golddoppelsalz.
$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 836,5)

Beim Zusetzen von Goldchloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der durch Umkrystallisieren in gelbe, glänzende Nadeln übergeführt wurde.

Schmelzpunkt: 191°.

Analyse: Goldbestimmung.

0,0989 gr. Substanz lieferten:
0,0232 gr. Au.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 23,59	23,46

Thalliumdoppelsalz.
$(C_{15}H_{18}N \cdot HCl)_2 TlCl_3$
(Mol.-Gew. = 907,9)

Dasselbe entsteht beim Hinzufügen von Thalliumchloridlösung (welche mir Herr Dr. Carl Renz gütigst überliess) zur Lösung des salzsauren Salzes als schmutzig-weisser Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in kleinen, weissen Nadeln krystallisiert.

Schmelzpunkt: 132°.

Analyse der im Exsikkator getrockneten Substanz:

0,2333 gr. Substanz ergaben:
0,3380 gr. CO_2
0,0892 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % 39,66	39,52
H % 4,00	4,28

Das Pikrat.

$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$

(Mol.-Gew. = 438,4)

Erhalten wurde es durch Zusammengiessen der alkolischen Lösung der Base und alkoholischer Pikrinsäurelösung. Nach etwa zwei Tagen krystallisiert das Pikrat in kleinen gelben Krystallen aus, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurden.

Schmelzpunkt: 164—165°.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1974 gr. Substanz lieferten bei 15° und 748 mm. Druck 22,21 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N % 12,81	13,02.

Zieht man aus allen diesen Untersuchungen einen Schluss, so muss konstatiert werden, dass die Reaktionsfähigkeit des o-Methylchinaldins nicht an die des Chinaldins heranreicht. Die Kondensationen verlaufen ja in ziemlich analoger Weise, doch sind die Ausbeuten, die ja beim Chinaldin in manchen Fällen fast quantitativ sind, wesentlich geringer, was nur auf die Anwesenheit der Methylgruppe im Benzolkern zurückgeführt werden kann.

Lebenslauf.

Ich, Martin Hoffmann, evangelischer Konfession, Sohn des Kgl. Güterexpedienten Carl Hoffmann in Myslowitz O/S. wurde am 10. November 1877 zu Dzieditz, Kreis Bielitz, in Oesterreich-Schlesien geboren. Ich besuchte zunächst die Simultanschule in Tarnowitz O/S. und trat Ostern 1888 in das Kgl. Realgymnasium daselbst ein, das ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Hüttenfache zu widmen. Von Mai 1897 bis Januar 1898 war ich in den Werken der „Vereinigten Königs- und Laurahütte in Königshütte O/S. tätig. Eines Augenübels wegen musste ich jedoch von diesem zukünftigen Beruf Abstand nehmen und wendete mich Ostern 1898 dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, an der Universität Breslau zu. Am 14. Juni 1901 bestand ich das Verbandsexamen. Während des Wintersemesters 1903/1904 war ich bei Herrn Dr. phil. C. Renz als Assistent thätig. Am 1. Mai 1904 wurde ich als Assistent an das „Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre“ der Kgl. Universität Breslau berufen. Am 21. Dezember 1904 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ebbinghaus, Herz, Hintze, Kükenthal, Küster, Ladenburg, Meyer, Neisser, Neumann, Sachs, Scholtz, Stern, Volz.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffs im sogenannten Triphenylmethyl ist sehr unwahrscheinlich
2. Flüssige Krystalle sind als Individuen von geringerem Festigkeitsgrade anzusehen.
3. Gelber und roter Phosphor sind polymer.